

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 25 日 (25.10.2001)

PCT

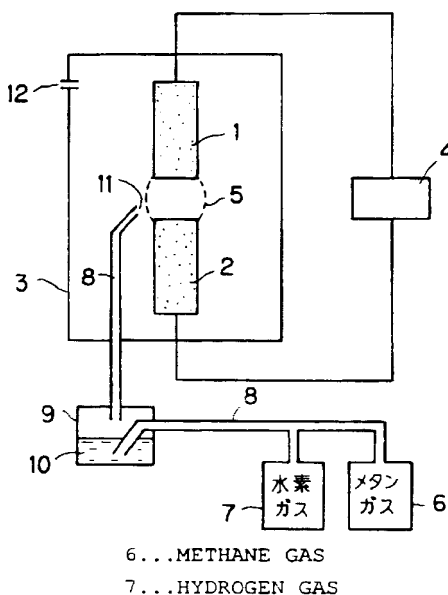
(10) 国際公開番号  
WO 01/79113 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 31/02 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03327 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶浦尚志 (KAJIURA, Hisashi) [JP/JP]. 宮腰光史 (MIYAKOSHI, Mitsuaki) [JP/JP]. 白石誠司 (SHIRAISHI, Masashi) [JP/JP]. 阿多誠文 (ATA, Masafumi) [JP/JP]. 山田淳夫 (YAMADA, Atsuo) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).  
(22) 国際出願日: 2001 年 4 月 18 日 (18.04.2001)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2000-116377 2000 年 4 月 18 日 (18.04.2000) JP (74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR PRODUCING FULLERENE

(54) 発明の名称: フラーレン類の製造方法及び製造装置



(57) Abstract: A system for mass producing fullerenes, especially carbon nanotubes, easily with high yield by generating arc discharge between a pair of carbon rod electrodes (1), (2) and supplying gas containing carbon between the pair of carbon rod electrodes (1), (2) from a gas supply pipe (8) or a through hole (16).

(57) 要約:

一对の炭素棒電極 (1) (2) 間に、アーク放電を発生させるとともに、一对の炭素棒電極 (1) (2) 間に、ガス供給管 (8) 又は貫通孔 (16) から、炭素を含むガスを供給することにより、フラーレン類、特にカーボンナノチューブを大量に且つ簡易に、しかも高収率で製造する。

WO 01/79113 A1



IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BE, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## フラーレン類の製造方法及び製造装置

## 技術分野

本発明は、フラーレン類の製造方法及び製造装置に関し、さらに詳しくは、フラーレン類、特にカーボンナノチューブを大量に且つ簡易に、高収率で製造することのできるフラーレン類の製造方法及び製造装置に関する。

## 背景技術

カーボンナノチューブは、炭素の同素体で、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が単層又は複数層に重ね合わせられて構成されたものであり、直径を約0.5 nm乃至10 nmとなし、その長さを約数 $\mu$ m程度とする微細な材料である。

カーボンナノチューブは、すでに実用化されている冷陰極を始めとして、半導体超集積回路や繊維素材、水素吸蔵体、触媒などとして多方面に亘ってその応用が図られている材料として注目されている。特に、カーボンナノチューブは、理論上、特異な電氣的物性を有していること、微小でありながら表面積が大きいこと、アスペクト比が大きいこと、中空であるという独特の形状を有していること、独特の形状に由来する特異な表面の性質を有していることなどから、新たな炭素材料として注目されている。

このような実情から、カーボンナノチューブを、大量且つ簡易に、しかも高収率で製造することのできる方法の開発が望まれている。

一方、炭素の同素体であるフラーレンもまた、感光体、光電変換素子、太陽電池、オプティカルリミッター、トナー、非線形光学素子、スイッチング素子、超伝導体、トランジスタ、ジョセフソン素子、センサー、ダイオード、触媒、エミッタなどへの応用が期待されており、カーボンナノチューブと同様に、大量且つ

簡易に、しかも高収率で製造することのできる方法の開発が望まれている。

従来、カーボンナノチューブを製造する方法としては、減圧下の不活性なガス雰囲気中において、炭素とコバルトなどの触媒金属を混合した混合物に、レーザービームの照射を施して炭素を蒸発させてナノチューブを合成し、冷却した例えば先端を先細り状とした回収ロッド上で、カーボンナノチューブを回収させる方法や、炭素棒を電極に用いて、減圧下の不活性ガス雰囲気中において、アーク放電を施して、炭素棒の上に、カーボンナノチューブを成長させる方法、例えば、特開平6-280116号公報、特開平6-157016号公報に記載される方法などが提案されており、フラーレンについても同様な製造方法が提案されている。

炭素とコバルトなどの触媒金属を混合した混合物に、レーザービームの照射を施す方法にあつては、レーザー光源が必要になり、装置が大掛かりなものとなってしまう。アーク放電を施す方法にあつては、電極である炭素棒自体がカーボンナノチューブやフラーレンの原料となっているため、製造可能なカーボンナノチューブやフラーレンの量が電極として用いる炭素棒の大きさによって制限されてしまう。

#### 発明の開示

本発明の目的は、上述したような従来の技術が有している問題点を解決し得る新規なフラーレン類の製造方法及び製造装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、フラーレン類、特に、カーボンナノチューブを、大量に且つ簡易に、しかも高収率で製造することのできるフラーレン類の製造方法及び製造装置を提供することにある。

上述のような目的を達成するために提案される本発明方法は、一对の炭素棒電極間に、アーク放電を発生させるとともに、一对の炭素棒電極間に炭素を含むガスを供給することによりフラーレン類を製造するようにしたものである。

本発明は、一对の炭素棒電極間に、フラーレン類の原料となる炭素を含むガスを供給しているから、製造可能なフラーレン類の量が、電極として用いる炭素棒の大きさによって制限されることなく、長時間に亘ってフラーレン類の合成が可

能となり、大量に且つ簡易に、しかも高い収率で、フラーレン類、特にカーボンナノチューブを製造することが可能になる。

本発明においては、炭素を含むガスが、一对の炭素棒電極間に連続的に供給されることが望ましい。炭素を含むガスは、炭化水素ガスを主成分とするガスを含んでいる。炭素を含むガスは、望ましくはメタンを含んでいる。さらに、炭素を含むガスは、望ましくは硫黄を含んでいる。

本発明方法は、フラーレン類、特にカーボンナノチューブを生成する際に、炭素を含むガスがメタンに加えて、促進剤として作用する硫黄を含んでいることにより、フラーレン類、特にカーボンナノチューブの生成を促進することが可能となる。

本発明において用いられる炭素を含むガスは、望ましくはメタンと硫化水素を含んでいる。炭素を含むガスがメタンに加えて、促進剤として作用する硫黄を含んだ硫化水素を含むことにより、フラーレン類、特にカーボンナノチューブの生成を促進することが可能となる。

本発明方法においては、炭素を含むガスをチオフェン中に通すことによって、炭素を含むガスに硫黄を含有させている。

本発明方法においては、炭素を含むガスをチオフェン中にバブリングさせることによって、炭素を含むガスに硫黄を含有させている。

本発明方法では、さらに、一对の炭素棒電極間に、炭素を含むガスに加えて、水素ガス及び／又は不活性ガスが供給される。ここで、不活性ガスとしては、ヘリウムやアルゴンが用いられ、さらには、キセノン、クリプトンやチツソ等を用いることができる。

本発明方法は、望ましくは、一对の炭素棒電極のうち、正極となる炭素棒電極が触媒金属を含んでいる。この触媒金属には、Co、Ni、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ta、W、Au、Th、U、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びLuよりなる群から選ばれた1又は2以上の金属よりなっている。このような触媒金属を正極となる炭素棒電極が含むことにより、これらの触媒金属を内包した金属内包フラーレン類を効率的に製造することが可能になる。

上述のような目的を達成するために提案される本発明に係るフラーレン類の製造装置は、一对の炭素棒電極と、一对の炭素棒電極間に炭素を含むガスを連続的に供給可能なガス供給機構を備える。

本発明に係るフラーレン類の製造装置は、一对の炭素棒電極間に、フラーレン類の原料となる炭素を含むガスを供給可能なガス供給機構を備えているから、製造可能なフラーレン類の量が、電極として用いる炭素棒の大きさによって制限されることなく、長時間に亘って、フラーレン類の合成が可能となり、大量に且つ簡易に、しかも高い収率で、フラーレン類、特にカーボンナノチューブを製造することが可能になる。

本発明に係る装置は、さらに、一对の炭素棒電極の一方に、一对の炭素棒電極間に開口する貫通孔が形成され、ガス供給機構が、貫通孔を通じて炭素を含むガスを一对の炭素棒電極間に供給可能に構成されている。

このように、一对の炭素棒電極の一方に、一对の炭素棒電極間に開口する貫通孔が形成され、この貫通孔を通じて炭素を含むガスを一对の炭素棒電極間に供給することができるので、炭素を含むガスを確実に一对の炭素棒電極間のアーク放電部分に供給することができ、製造可能なフラーレン類の量が電極として用いる炭素棒の大きさによって制限されることなく、長時間に亘って、フラーレン類の合成が可能となり、大量に且つ簡易に、しかも高い収率で、フラーレン類、特にカーボンナノチューブを製造することが可能になる。

本発明に係る製造装置において、ガス供給機構は、一对の炭素棒電極間に対向するノズルを備えた管を含んでいる。

本発明に係るフラーレン類の製造装置は、さらに、ガス供給機構に炭素を含むガスを供給する原料ガス供給源を備えている。

原料ガス供給源は、ガス供給機構に、炭化水素ガスを主成分とするガスを供給する。

本発明に係るフラーレン類の製造装置は、さらに、ガス供給機構に水素ガス及び又は不活性ガスを供給する水素ガス供給源及び／又は不活性ガス供給源を備えている。ここで、不活性ガスとしては、ヘリウムやアルゴンが用いられ、さらに、キセノン、クリプトンやチツソ等を用いることができる。

本発明に係るフラーレン類の製造装置において、原料ガス供給源は、ガス供給機構にメタンを供給するように構成されている。

本発明に係るフラーレン類の製造装置は、さらに、原料ガス供給源とガス供給機構との間に、炭素を含むガスに硫黄を添加する硫黄添加手段を備えている。この硫黄添加手段を備えており、炭素を含むガスが、フラーレン類、特にカーボンナノチューブを生成する際に、促進剤として作用する硫黄を含むことにより、フラーレン類、特にカーボンナノチューブの生成が促進される。

本発明に係るフラーレン類の製造装置は、さらに、ガス供給機構に硫化水素を供給する硫化水素供給源を備えている。このように、硫化水素供給源を備えることにより、炭素を含むガスが、メタンに加えて促進剤として作用する硫黄を含んだ硫化水素を含むことにより、フラーレン類、特にカーボンナノチューブの生成を促進することが可能となる。

さらに、本発明に係るフラーレン類の製造装置は、一对の炭素棒電極のうち、正極となる炭素棒電極が触媒金属を含んでいる。この触媒金属には、Co、Ni、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ta、W、Au、Th、U、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びLuよりなる群から選ばれた1又は2以上の金属よりなっている。このような触媒金属を正極となる炭素棒電極が含むことにより、これらの触媒金属を内包した金属内包フラーレン類を効率的に製造することが可能になる。

本発明の更に他の目的、本発明によって得られる具体的な利点は、以下に説明される実施例の説明から一層明らかにされるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置の一例を示す略側面図である。

図2は、本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置の他の例を示す略側面図である。

図3は、本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置のさらに他の例を示す

略側面図である。

図 4 は、図 3 に示す製造装置において陰極として用いられる炭素棒電極を示す略斜視図である。

図 5 は、本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置のさらに他の例を示す略側面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るフラーレン類の製造方法、特にカーボンナノチューブの製造に用いられる製造装置を図面を参照して説明する。

本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置は、図 1 に示すように、正極として作用する第 1 の炭素棒電極 1 と、負極として作用する第 2 の炭素棒電極 2 を備え、一对の第 1 及び第 2 の炭素棒電極 1, 2 は、反応容器 3 内に互いに一方の端部が対向するように配置されている。第 1 の炭素棒電極 1 と第 2 の炭素棒電極 2 の他端部は、それぞれ直流電源 4 に接続され、一对の第 1 の炭素棒電極 1 と第 2 の炭素棒電極 2 の間にアーク放電 5 が生成可能に構成されている。ここに、正極として作用する第 1 の炭素棒電極 1 には、カーボンナノチューブを生成する際に触媒となる Co 及び Ni を含有した炭素棒が使用されている。

本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置は、図 1 に示すように、さらに、メタンガスボンベ 6 と水素ガスボンベ 7 を備え、メタンガスボンベ 6 から供給されたメタンガスと、水素ガスボンベ 7 から供給された水素ガスは、ガス供給管 8 内で、混合され、チオフエンタンク 9 内に導かれる。チオフエンタンク 9 内に導かれたメタンと水素の混合ガスは、チオフエン 10 中に導入されて、バブリングされ、硫黄が添加された後、ガス供給管 8 を介して反応容器 3 内に導かれるように構成されている。

ガス供給管 8 は、図 1 に示すように、一对の第 1 の炭素棒電極 1 と第 2 の炭素棒電極 2 の間のアーク放電 5 が生成される部分に対向するノズル 11 を備える。メタンと水素の混合ガスは、ノズル 11 から、一对の第 1 の炭素棒電極 1 と第 2 の炭素棒電極 2 の間のアーク放電 5 が生成されている部分に供給される。反応容



器 3 は、さらに、ガス排出部 1 2 を備えている。

以上のように構成された本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置は、以下のようにして、カーボンナノチューブを生成する。

直流電源 4 から第 1 及び第 2 の炭素棒電極 1, 2 に電流が供給されると、一對の第 1 及び第 2 の炭素棒電極 1, 2 間にアーク放電 5 が生成される。

同時に、メタンガスボンベ 6 及び水素ガスボンベ 7 から、それぞれ、メタンガスと水素ガスが、例えば体積比 1 : 5 の割合で、ガス供給管 8 内に供給され、ガス供給管 8 内で混合された後、チオフェンタンク 9 内に導かれ、チオフェン 1 0 中に導入され、バブリングされて硫黄が添加される。

チオフェンタンク 9 内で、硫黄が添加されたメタンと水素の混合ガスは、ガス供給管 8 によって反応容器 3 内に導かれ、ノズル 1 1 から一對の第 1 の炭素棒電極 1 と第 2 の炭素棒電極 2 の間のアーク放電 5 が生成されている部分に所定の流速で供給され、その結果、カーボンナノチューブが生成されて第 2 の炭素棒電極 2 上にカーボンナノチューブが成長させられる。

ここに、第 2 の炭素棒電極 2 上に成長されるカーボンナノチューブは、第 2 の炭素棒電極 2 上に堆積し、第 2 の炭素棒電極 2 の放電面積が減少しアーク放電に支障を来すおそれがある、本発明に係る製造装置は、メタンと水素の混合ガスがアーク放電 5 の生成されている部分に供給されるから、メタンと水素の混合ガスの流速を選択することによって生成したカーボンナノチューブが負極として作用する第 2 の炭素棒電極 2 上に堆積し、放電面積を減少させることを効果的に防止して、高収率でカーボンナノチューブを生成することが可能になる。

生成したカーボンナノチューブは、速やかに冷却されることが好ましいが、本発明に係る装置は、アーク放電 5 が生成されている高温の部分に、メタンと水素の混合ガスが供給されるから、メタンと水素の混合ガスによって生成したカーボンナノチューブを効果的に冷却することができ、さらに、メタンと水素の混合ガスの流速を選択することによって、冷却速度を所望のように制御することが可能となる。

本発明に係る製造装置は、一對の第 1 及び第 2 の炭素棒電極 1, 2 間のアーク放電 5 が生成されている部分に、ノズル 1 1 から所定の流速でカーボンナノチュ

ープの原料となるメタンと水素の混合ガスが供給されてカーボンナノチューブが生成されるから、製造可能なカーボンナノチューブの量が電極として用いる炭素棒の大きさによって制限されることなく、長時間に亘ってカーボンナノチューブの合成が可能となる。したがって、従来の装置に比して、大量に且つ簡易に、しかも高い収率でカーボンナノチューブを製造することが可能になる。

また、本発明に係る装置は、一对の第1の炭素棒電極1と第2の炭素棒電極2の間のアーク放電5が生成されている部分に供給されるメタンと水素の混合ガスの流速を選択することによって、生成したカーボンナノチューブが第2の炭素棒電極2上に堆積して放電面積を減少させることを効果的に防止し、高収率でカーボンナノチューブを生成することが可能になる。

さらに、本発明に係る装置は、一对の第1の炭素棒電極1と第2の炭素棒電極2の間のアーク放電5が生成されている部分に供給されるメタンと水素の混合ガスによって、生成したカーボンナノチューブを効果的に冷却することができ、さらに、メタンと水素の混合ガスの流速を選択することによって、冷却速度を所望のように制御することが可能となる。

また、メタンと水素の混合ガスは、チオフエンタンク9内に導かれ、チオフエン10中に導入されて、バブリングされ、カーボンナノチューブを生成する際に、促進剤として作用する硫黄を同伴して、一对の第1の炭素棒電極1と第2の炭素棒電極2の間のアーク放電5が生成されている部分に供給されているから、カーボンナノチューブの生成を促進することが可能となる。

上述したカーボンナノチューブの製造装置にあっては、炭素を含むガスとして用いるメタンガスに水素ガスを加えた混合ガスに硫黄を添加してアーク放電5の生成されている第1及び第2の炭素棒電極1，2間に供給するようにしているが、水素ガスに代えて不活性ガスをメタンガスに混合するようにしてもよい。不活性ガスとしては、ヘリウムやアルゴンが用いられ、さらには、キセノン、クリプトンやチツソ等を用いることができる。不活性ガスを用いる製造装置にあっては、図1に示す製造装置において、水素ガスポンプ7に代え、不活性ガスポンプを用いるようにする。

この場合においても、メタンガスと不活性ガスは、例えば体積比1：5の割合

で、ガス供給管 8 内に供給され、ガス供給管 8 内で混合された後、チオフェンタンク 9 内に導かれ、チオフェン 10 中に導入され、バブリングされて硫黄が添加される。

このように不活性ガスを用いた場合にも、大量に且つ簡易に、しかも高い収率でカーボンナノチューブを製造することが可能になる。

さらにまた、本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置にあっては、炭素を含むガスとして用いるメタンガスに水素ガスとともにさらに不活性ガスを混合するようにしてもよい。この場合の製造装置は、図 2 に示すように、メタンガスポンベ 6 及び水素ガスポンベ 7 に並列して不活性ガスポンベ 17 を配置する。そして、メタンガスポンベ 6 から供給されたメタンガスと、水素ガスポンベ 7 から供給された水素ガスと、不活性ガスポンベ 17 から供給された不活性ガスをガス供給管 8 内で混合し、チオフェンタンク 9 内に導くようにする。

この製造装置においては、メタンガスと不活性ガスと水素ガスは、例えば体積比 1 : 1 : 4 の割合で、ガス供給管 8 内に供給され、ガス供給管 8 内で混合された後、チオフェンタンク 9 内に導かれ、チオフェン 10 中に導入され、バブリングされて硫黄が添加される。

このように水素ガスとともにさらに不活性ガスを混合した場合にも、大量に且つ簡易に、しかも高い収率でカーボンナノチューブを製造することが可能になる。

次に、本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置のさらに他の例を図 3 及び図 4 を参照して説明する。

この製造装置は、図 3 に示すように、メタンガスポンベ 6 及び水素ガスポンベ 7 に加えて、硫化水素ガスポンベ 15 が設けられ、メタンガスと硫化水素ガスが、例えば、体積比 9 : 1 で混合され、さらに、メタンガス及び硫化水素ガスと水素ガスが、例えば、体積比 1 : 5 で混合されて、メタン、硫化水素及び水素の混合ガスが反応容器 3 に供給されるように構成されている。この製造装置にあっては、前述した製造装置のように、チオフェンタンク 9 は設けられていない。

図 3 及び図 4 に示す本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置は、負極として作用する第 2 の炭素棒電極 2 には、炭素棒電極 2 の長手軸に沿ってこの炭素棒電極 2 を貫通し、一对の第 1 の炭素棒電極 1 と第 2 の炭素棒電極 2 との間に開

口する貫通孔 16 が形成されている。貫通孔 16 は、ガス供給管 8 の一部を形成している。

上述のように構成されたカーボンナノチューブの製造装置を用いることにより、次のようにしてカーボンナノチューブの生成が行われる。

直流電源 4 から第 1 及び第 2 の炭素棒電極 1, 2 に電流が供給されると、一对の第 1 及び第 2 の炭素棒電極 1, 2 間にアーク放電 5 が生成される。

同時に、メタンガスボンベ 6 及び硫化水素ガスボンベ 15 から、それぞれ、メタンガスと硫化水素ガスが、例えば、体積比 9 : 1 の割合で、ガス供給管 8 内に供給され、さらに、水素ガスボンベ 7 から、水素ガスがガス供給管 8 内に供給され、メタンガス及び硫化水素ガスと水素ガスが、例えば、体積比 1 : 5 の割合で、混合されて、メタン、硫化水素及び水素の混合ガスが、ガス供給管 8 によって、炭素棒電極 2 に形成された貫通孔 16 内に供給される。

貫通孔 16 は、一对の第 1 の炭素棒電極 1 と第 2 の炭素棒電極 2 の間に開口するように形成されているから、貫通孔 16 内に供給されたメタン、硫化水素及び水素の混合ガスは、一对の第 1 の炭素棒電極 1 と第 2 の炭素棒電極 2 の間に生成されているアーク放電 5 の部分に、所定の流速で供給され、その結果、カーボンナノチューブが生成されて、炭素棒電極 2 上に、カーボンナノチューブが成長させられる。

本発明に係る製造装置を用いることにより、カーボンナノチューブの原料となるメタン、硫化水素及び水素の混合ガスは、負極となる第 2 の炭素棒電極 2 に形成され、一对の炭素棒電極 1 と炭素棒電極 2 の間に開口する貫通孔 16 を介して、供給されるから、一对の第 1 の炭素棒電極 1 と第 2 の炭素棒電極 2 の間に生成されているアーク放電 5 の部分に、直接的に、カーボンナノチューブの原料となるメタン、硫化水素及び水素の混合ガスを供給して、カーボンナノチューブを生成することができる。本発明に係る製造装置を用いることにより、製造可能なカーボンナノチューブの量が電極として用いる炭素棒の大きさによって制限されることなく、長時間に亘ってカーボンナノチューブの合成が可能となるから、従来の装置に比して、大量に且つ簡易に、しかも高い収率でカーボンナノチューブを製造することが可能になる。

本発明に係る製造装置は、一对の第1の炭素棒電極1と第2の炭素棒電極2の間のアーク放電5が生成されている部分に供給されるメタン、硫化水素及び水素の混合ガスの流速を選択することによって、生成したカーボンナノチューブが、炭素棒電極2上に堆積して、放電面積を減少させることを効果的に防止し、高収率でカーボンナノチューブを生成することが可能になる。

また、本発明に係る製造装置は、一对の炭素棒電極1と炭素棒電極2の間のアーク放電5が生成されている部分に供給されるメタン、硫化水素及び水素の混合ガスによって、生成したカーボンナノチューブを効果的に冷却することができ、さらに、メタンと水素の混合ガスの流速を選択することによって、冷却速度を所望のように制御することが可能となる。

さらに、本発明に係る製造装置は、メタンガスと水素ガスに、カーボンナノチューブを生成する際に、促進剤として作用する硫黄を含む硫化水素ガスが混合され、メタン、硫化水素及び水素の混合ガスが、一对の第1の炭素棒電極1と第2の炭素棒電極2の間のアーク放電5が生成されている部分に供給されているから、カーボンナノチューブの生成を促進することが可能となる。

上述した図3及び図4に示すカーボンナノチューブの製造装置は、メタンガスポンプ6及び水素ガスポンプ7に加えて、硫化水素ガスポンプ15を設け、メタンガス及び硫化水素ガスの混合ガスにさらに水素ガスを混合し、メタン、硫化水素及び水素の混合ガスを反応容器3に供給されるように構成されているが、水素ガスに代えて不活性ガスをメタンガスに混合するようにしてもよい。不活性ガスとしては、ヘリウムやアルゴンが用いられ、さらには、キセノン、クリプトンやチッソ等を用いることができる。不活性ガスを用いる製造装置にあっては、図3に示す製造装置において、水素ガスポンプ7に代え、不活性ガスポンプを用いるようにする。この場合においても、メタンガスと硫化水素ガスは、例えば、体積比9:1で混合され、さらに、メタンガス及び硫化水素ガスと不活性ガスが、例えば、体積比1:5で混合されて、メタン、硫化水素及び不活性ガスの混合ガスが反応容器3に供給されるように構成されている。

このように不活性ガスを用いた場合にも、大量に且つ簡易に、しかも高い収率でカーボンナノチューブを製造することが可能になる。

さらにまた、本発明に係るカーボンナノチューブの製造装置は、メタンガス及び硫化水素ガスの混合ガスにさらに水素ガス及び不活性ガスを混合し、メタン、硫化水素、水素、不活性ガスの混合ガスを反応容器 3 に供給されるように構成してもよい。この場合の製造装置は、図 5 に示すように、メタンガスポンベ 6 及び水素ガスポンベ 7 に加えて硫化水素ガスポンベ 15 が設けられ、さらに、不活性ガスポンベ 17 が並列して設けられている。

この製造装置にあっては、メタンガスと硫化水素ガスが混合され、さらに、メタンガスと硫化水素ガスの混合ガスに水素ガス及び不活性ガスが混合されて反応容器 3 に供給されるように構成されている。この場合、水素ガス、不活性ガス、メタンガス、硫化水素ガスの混合割合は 4 : 1 : 0.9 : 0.1 の体積比で混合される。

このように水素ガスとともにさらに不活性ガスを混合した場合にも、大量に且つ簡易に、しかも高い収率でカーボンナノチューブを製造することが可能になる。

以下、本発明の利点を一層明確にするため、本発明の実施例及び比較例を掲げる。

#### 実施例 1

図 1 に示されるカーボンナノチューブの製造装置を用いて、カーボンナノチューブを生成した。

ここに、水素ガスとメタンガスを 5 : 1 の体積比で混合した混合ガスを、流速 100 ml / 分で、反応容器内に供給し、反応容器内の圧力を  $1.33 \times 10^3$  パスカに保持するとともに、一対の炭素棒電極の間に、25 V の直流電圧を印加して、45 分にわたって反応させた。このときに、一対の炭素棒電極の間に生じる電流は約 150 A であった。ただし、チオフェンタンクは設けず、水素ガスとメタンガスを直接に反応容器内に導入した。

正極となる炭素棒電極には、Co / Ni を、1.2 / 1.2 (mol %) 含有した炭素棒を用い、各炭素棒電極としては、直径 10 mm、長さ 100 mm のものを用いた。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が認められ、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微

鏡 (TEM) を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

さらに、反応終了後、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、 $5.2 \text{ cm/時間}$ であった。

#### 実施例 2

水素ガスとメタンガスを 5 : 1 の体積比で混合した混合ガスを、流速  $100 \text{ ml/分}$  で、反応容器内に供給し、反応容器内の圧力を  $3.33 \times 10^3$  パスカに保持した点を除き、実施例 1 と全く同様にして、カーボンナノチューブを生成した。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、 $5.1 \text{ cm/時間}$ であった。

#### 実施例 3

水素ガスとメタンガスを 5 : 1 の体積比で混合した混合ガスを、流速  $100 \text{ ml/分}$  で、反応容器内に供給し、反応容器内の圧力を  $6.33 \times 10^3$  パスカに保持した点を除き、実施例 1 と全く同様にして、カーボンナノチューブを生成した。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主としてカーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、 $5.1 \text{ cm/時間}$ であった。

#### 実施例 4

図 2 に示されるカーボンナノチューブの製造装置を用いて、カーボンナノチュ

ープを生成した。

ここに、水素ガスとアルゴンガスとメタンガスを4 : 1 : 1の体積比で混合した混合ガスを、流速100 ml / 分で、反応容器内に供給し、反応容器内の圧力を $1.33 \times 10^3$ パスカルに保持するとともに、一对の炭素棒電極の間に、25 Vの直流電圧を印加して、45分にわたって反応させた。このときに、一对の炭素棒電極の間に生じる電流は約150 Aであった。

正極となる炭素棒電極には、Co / Niを、1.2 / 1.2 (mol %) 含有した炭素棒を用い、各炭素棒電極としては、直径10 mm、長さ100 mmのものをを用いた。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が認められ、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

さらに、反応終了後、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、5.1 cm / 時間であった。

#### 実施例 5

図3及び図4に示されるカーボンナノチューブの製造装置を用いて、カーボンナノチューブを生成した。

ここに、負極には、長手軸線に沿って、長手軸線を含む直径2 mmの貫通孔が形成された炭素棒を用い、貫通孔を通じて、水素ガス、メタンガス及び硫化水素ガスを体積比で5 : 0.9 : 0.1の割合で混合した混合ガスを供給した点を除き、実施例3と全く同様にして、カーボンナノチューブを生成した。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、3.6 cm / 時間であった。



#### 実施例 6

チオフエンタンクは設けて、水素ガスとメタンガスを、チオフエン中で、バブリングさせた後に、反応容器内に導入した点を除き、実施例 3 と全く同様にして、カーボンナノチューブを生成した。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、3.6 cm/時間であった。

#### 実施例 7

図 5 に示す示されるカーボンナノチューブの製造装置を用いて、カーボンナノチューブを生成した。

ここに、負極には、長手軸線に沿って、長手軸線を含む直径 2 mm の貫通孔が形成された炭素棒を用い、貫通孔を通じて、メタンガスと硫化水素ガスが混合され、さらに、メタンガスと硫化水素ガスの混合ガスに水素ガス及び不活性ガスが混合されて反応容器 3 に供給した。このとき、水素ガス、アルゴンガス、メタンガス、硫化水素ガスの混合割合は 4 : 1 : 0.9 : 0.1 の体積比で混合される。混合ガスの種類及び混合割合を異にする他は、実施例 3 と全く同様にして、カーボンナノチューブを生成した。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、3.5 cm/時間であった。

#### 比較例 1

反応容器内に、水素ガスを導入して、反応容器内の圧力を  $1.33 \times 10^3$  パスカに保持するとともに、一对の炭素棒電極の間に、25 V の直流電圧を印加し

て、45分にわたって、反応させ、カーボンナノチューブを生成した。メタンガスを導入しなかった点を除き、反応条件は実施例1と同一とした。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、6.0 cm/時間であった。

#### 比較例 2

反応容器内に、水素ガスを導入して、反応容器内の圧力を $3.33 \times 10^3$ パスカルに保持するとともに、一对の炭素棒電極の間に、25Vの直流電圧を印加して、45分にわたって、反応させ、カーボンナノチューブを生成した。メタンガスを導入しなかった点を除き、反応条件は実施例1と同一とした。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、6.3 cm/時間であった。

#### 比較例 3

反応容器内に、水素ガスを導入して、反応容器内の圧力を $3.33 \times 10^3$ パスカルに保持するとともに、一对の炭素棒電極の間に、25Vの直流電圧を印加して、45分にわたって、反応させ、カーボンナノチューブを生成した。メタンガスを導入しなかった点を除き、反応条件は実施例1と同一とした。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭

素棒電極の減少速度を算出したところ、6.6 cm/時間であった。

#### 比較例 4

負極に、長手軸線に沿って、長手軸線を含む直径 2 mm の貫通孔が形成された炭素棒を用い、貫通孔を通じて、水素ガスを供給し、メタンガスを供給しなかった点を除き、実施例 4 と全く同様にして、カーボンナノチューブを生成した。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、6.5 cm/時間であった。

#### 比較例 5

チオフェンタンクは設けて、水素ガスを、チオフェン中で、バブリングさせた後に、反応容器内に導入し、メタンガスを導入しなかった点を除き、実施例 5 と全く同様にして、カーボンナノチューブを生成した。

反応終了後、反応容器内の上内壁面に、ウェブ状の生成物の存在が確認され、ウェブ状の生成物を回収して、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、観察した結果、ウェブ状の生成物が、主として、カーボンナノチューブからなるフラーレン類であることが確認された。

また、正極として使用した炭素棒電極の長さを測定し、正極として使用した炭素棒電極の減少速度を算出したところ、6.5 cm/時間であった。

実施例 1 乃至 7 及び比較例 1 乃至 5 から、フラーレン類の原料となるメタンガスを反応容器内に供給した場合には、水素ガスのみを供給した場合に比して、正極として使用した炭素棒電極の減少速度が小さく、したがって、長時間にわたって、フラーレン類の合成を続けることができ、また、反応時間が同一の場合にも、より多くの、特に、カーボンナノチューブを生成することが可能になることが判明した。

本発明は、上述した図面を参照して説明した例及び実施例に限定されることなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更が可能である。

例えば、図 1 に示されたカーボンナノチューブの製造装置は、メタンガスポンペ 6、水素ガスポンペ 7 及びチオフエンタンク 9 を備え、他方、図 3 及び図 5 に示された製造装置は、メタンガスポンペ 6 及び水素ガスポンペ 7 に加えて、硫化水素ポンペ 15 を備え、チオフエンタンク 9 を備えていないが、図 1 に示された装置において、チオフエンタンク 9 に代えて、硫化水素ポンペ 15 を設け、図 3 及び図 5 に示された装置において、硫化水素ポンペ 15 に代えてチオフエンタンク 9 を設けるようにしてもよい。

さらに、上述した説明ではカーボンナノチューブを製造する例が示されているが、本発明は、カーボンナノチューブに限らず、カーボンナノチューブを含むフラーレン類の製造に広く使用することができる。

また、一対の炭素棒電極 1、2 の間に、電圧を印加する電源として、直流電源 4 が用いられているが、交流電源を用いて一対の炭素棒電極 1、2 の間に電圧を印加することもできる。

さらに、正極として作用する炭素棒電極 1 には、カーボンナノチューブを生成する際に、触媒となる Co 及び Ni を含有した炭素棒が使用されているが、触媒としては、Co 及び Ni に限定されるものではなく、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ta、W、Au、Th、U、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Luなどを、触媒として、正極として作用する炭素棒電極 1 を構成する炭素棒中に含有させることができる。

また、メタンガス等の炭素を含むガスの混合される不活性ガスには、アルゴンガスの他、ヘリウム、キセノン、クリプトン、さらにチッソ系ガスを適宜選択して用いることができる。

#### 産業上の利用可能性

上述したように、本発明は、フラーレン類、特に、カーボンナノチューブを、大量に且つ簡易に、高収率で製造することができる。

## 請求の範囲

1. 一对の炭素棒電極間にアーク放電を発生させるとともに、前記一对の炭素棒電極間に炭素を含むガスを供給することを特徴とするフラーレン類の製造方法。
2. 前記炭素を含むガスは、前記一对の炭素棒電極間に連続的に供給されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のフラーレン類の製造方法。
3. 前記炭素を含むガスは、炭化水素ガスを主成分とするガスを含んだことを特徴とする請求の範囲第1項記載のフラーレン類の製造方法。
4. 前記炭素を含むガスは、メタンを含んだことを特徴とする請求の範囲第3項記載のフラーレン類の製造方法。
5. 前記炭素を含むガスは、硫黄を含んだことを特徴とする請求の範囲第3項記載のフラーレン類の製造方法。
6. 前記炭素を含むガスは、メタンと硫化水素を含んだことを特徴とする請求の範囲第5項記載のフラーレン類の製造方法。
7. 前記炭素を含むガスを、チオフェン中に通すことによって、前記炭素を含むガスが、硫黄を含んだことを特徴とする請求の範囲第5項記載のフラーレン類の製造方法。
8. 前記炭素を含むガスを、チオフェン中にバブリングさせることによって、前記炭素を含むガスが、硫黄を含んだことを特徴とする請求の範囲第7項記載のフラーレン類の製造方法。
9. さらに、前記一对の炭素棒電極間に、前記炭素を含むガスに加えて、水素ガスが供給されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のフラーレン類の製造方法。
10. さらに、前記一对の炭素棒電極間に、前記炭素を含むガスに加えて、不活性ガスが供給されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のフラーレン類の製造方法。
11. さらに、前記一对の炭素棒電極間に、前記炭素を含むガスに加えて、水素ガスとともに不活性ガスが供給されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のフラーレン類の製造方法。

12. 前記一对の炭素棒電極のうち、正極となる炭素棒電極が触媒金属を含んだことを特徴とする請求の範囲第1項記載のフラーレン類の製造方法。

13. 前記触媒金属が、Co、Ni、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ta、W、Au、Th、U、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びLuよりなる群から選ばれた1又は2以上の金属よりなることを特徴とする請求の範囲第12項記載のフラーレン類の製造方法。

14. フラーレン類の製造装置において、  
一对の炭素棒電極と、

前記一对の炭素棒電極間に炭素を含むガスを連続的に供給可能なガス供給手段を備えたことを特徴とするフラーレン類の製造装置。

15. 前記一对の炭素棒電極の一方に前記一对の炭素棒電極間に開口する貫通孔が形成され、前記ガス供給手段が、前記貫通孔を通じて前記炭素を含むガスを前記一对の炭素棒電極間に供給可能に構成されたことを特徴とする請求の範囲第14項記載のフラーレン類の製造装置。

16. 前記ガス供給手段が、前記一对の炭素棒電極間に対向するノズルを備えた管を含んだことを特徴とする請求の範囲第14項記載のフラーレン類の製造装置。

17. さらに、前記ガス供給手段に、前記炭素を含むガスを供給する原料ガス供給源を備えたことを特徴とする請求の範囲第14項記載のフラーレン類の製造装置。

18. 前記原料ガス供給源が、前記ガス供給手段に、炭化水素ガスを主成分とするガスを供給するように構成されたことを特徴とする請求の範囲第17項記載のフラーレン類の製造装置。

19. さらに、前記ガス供給手段に、水素ガスを供給する水素ガス供給源を備えたことを特徴とする請求の範囲第14項記載のフラーレン類の製造装置。

20. さらに、前記ガス供給手段に、不活性ガスを供給する不活性ガス供給源を備えたことを特徴とする請求の範囲第14項記載のフラーレン類の製造装置。

21. さらに、前記ガス供給手段に、水素ガスを供給する水素ガス供給源とともに不活性ガスを供給する不活性ガス供給源を備えたことを特徴とする請求の範囲

第14項記載のフラーレン類の製造装置。

22. 前記原料ガス供給源が、前記ガス供給手段に、メタンを供給するように構成されたことを特徴とする請求の範囲第17項記載のフラーレン類の製造装置。

23. さらに、前記原料ガス供給源と前記ガス供給手段との間に、前記炭素を含むガスに硫黄を添加する硫黄添加手段を備えたことを特徴とする請求の範囲第17項記載のフラーレン類の製造装置。

24. さらに、前記ガス供給手段に、硫化水素を供給する硫化水素供給源を備えたことを特徴とする請求の範囲第17項記載のフラーレン類の製造装置。

25. 前記一对の炭素棒電極のうち、正極となる炭素棒電極が触媒金属を含んだことを特徴とする請求の範囲第14項記載のフラーレン類の製造装置。

26. 前記触媒金属が、Co、Ni、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ta、W、Au、Th、U、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びLuよりなる群から選ばれた1または2以上の金属よりなることを特徴とする請求の範囲第25項記載のフラーレン類の製造装置。





1/3

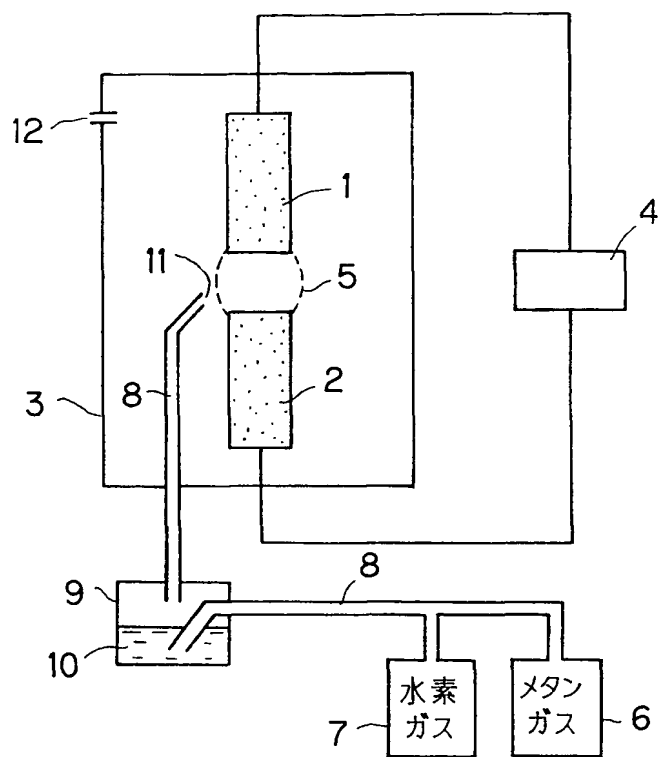


図 1

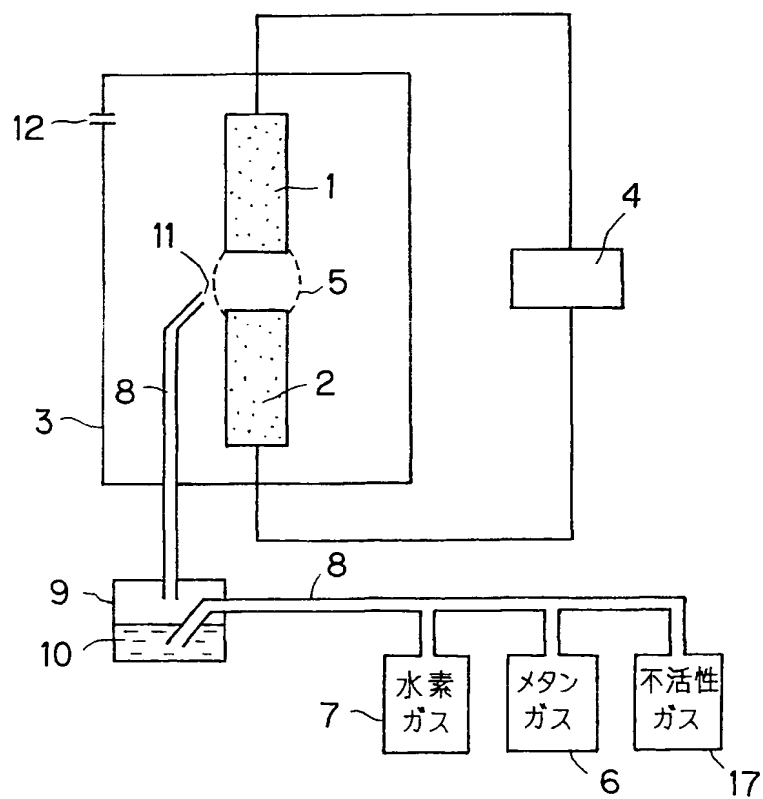


図 2



2/3

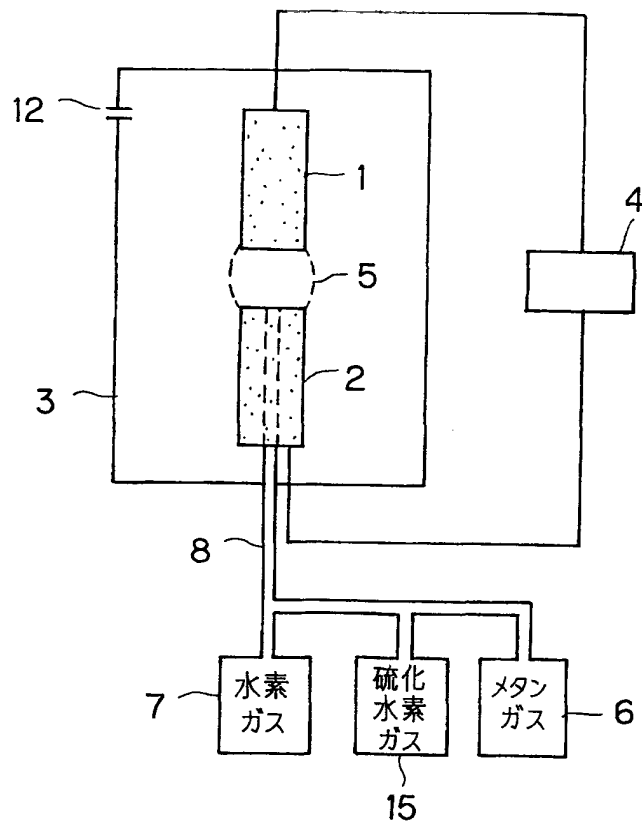


図 3

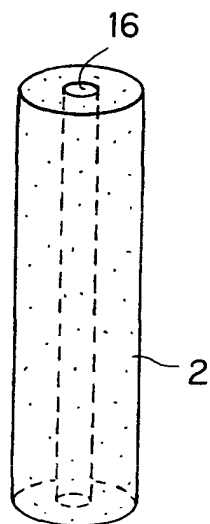


図 4



3/3

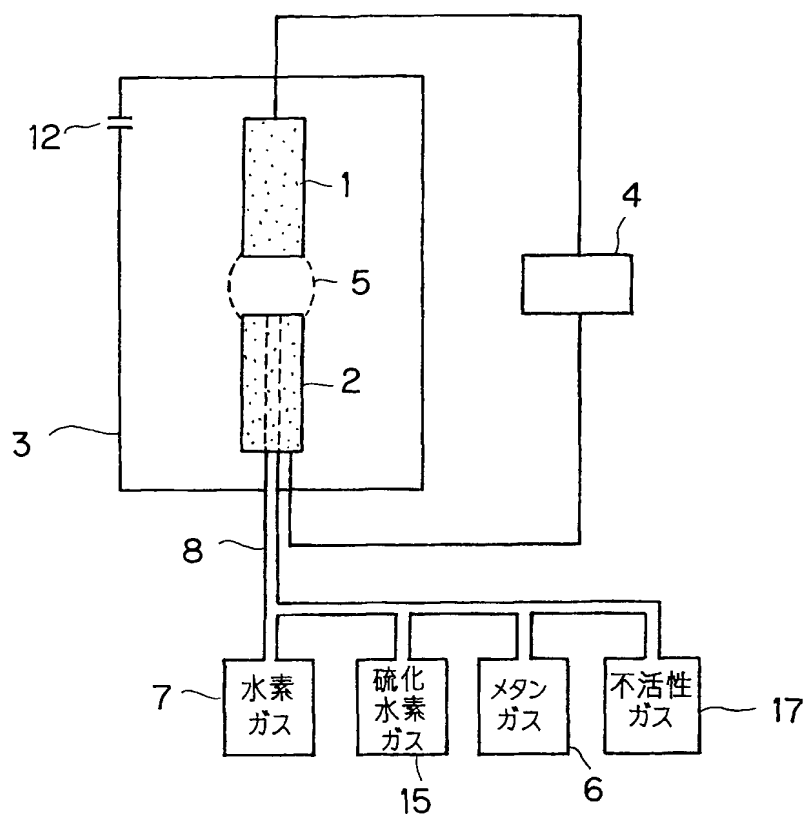


図 5

